

AB

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-173665

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 2/16  
// C08J 7/00  
C08J 9/00

(21)Application number : 10-351377

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 10.12.1998

(72)Inventor : YAMAMOTO MASAKI  
FURUSAKI NORIKO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To productively provide a lithium secondary battery with superior characteristics such as a charge-discharge rate.

**SOLUTION:** In this lithium secondary battery constructed by sealing a battery element, consisting of a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte including a spacer, which are layered on a flat board, in a shape-variable package body, a porous film with a contact angle to the electrolyte, with which the spacer is impregnated, of 50 degrees or less is used as the spacer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173665

(P2000-173665A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 4 F 0 7 3
2/16		2/16	P 4 F 0 7 4
// C 0 8 J 7/00	3 0 6	C 0 8 J 7/00	3 0 6 5 H 0 2 1
9/00	C E S	9/00	C E S A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-351377

(22) 出願日 平成10年12月10日 (1998.12.10)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 山本 昌樹

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 古崎 典子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電レート等の特性に優れたリチウム二次電池を生産性高く提供する。

【解決手段】 正極と負極とスペーサを含有する電解質層とが平板上に積層してなる電池素子を形状可変性を有する包装体に封入してなるリチウム二次電池において、該スペーサとして、スペーサに含浸させる電解液に対する接触角が50度以下である多孔質膜を使用することを特徴とするリチウム二次電池である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極とスペーサを含有する電解質層とが平板上に積層してなる電池素子を形状可変性を有する包装体に封入してなるリチウム二次電池において、該スペーサとして、スペーサに含浸させる電解液に対する接触角が50度以下である多孔質膜を使用することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 スペーサが、ポリオレフィン系多孔質膜からなる請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 スペーサとして、表面改質された多孔質膜を用いる請求項1又は2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 表面改質の手段として、プラズマ処理、コロナ放電処理及びフッ素ガス処理から選ばれる少なくとも1つの処理を用いる請求項1乃至3のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 多孔質膜の空隙率が35-85%である請求項1乃至4のいずれか1つにリチウム二次電池。

【請求項6】 電池素子が包装体中に減圧状態で封入されてなる請求項1乃至5のいずれか1つに記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、電池における正極と負極とは、通常多孔性のスペーサ（セパレーター）によって隔てられ、スペーサの孔を満たしている電解質成分によってイオンの結合されている。セパレーターとしては多孔性の高分子フィルムや不織布等の多孔質膜が用いられることが多い。

【0003】 多孔性の高分子フィルムからなるセパレーターは通常、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの高分子を可塑剤とともに薄膜成形し、しかるのち溶剤によって可塑剤を溶出させることによって多孔性のフィルムとすることによって得られる。また結晶部、非結晶部が混在する高分子フィルムを延伸することによっても多孔質フィルムを得ることができる。セパレーターの厚みは、一般的に25-50 $\mu$ mの厚みの物が使用されている。

【0004】 一方、電池の小型化、薄膜化のために、電解質成分として、ポリマー中に電解液を保持してなる固体状（ゲル状）の電解質が注目されている。固体状の電解質を用いた場合、液漏れの可能性がより低くなるので、ラミネートフィルム等の形状可変性の包装体等に封入することが可能になり、その結果小型化、軽量化が実現される。このような形状可変性の容器に正極、負極及び電解質層からなる電池素子を封入した場合、通常正極、負極及び電解質層は平板上に積層された状態で包装体中に封入される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 スペーサの孔に電解質成分を形成させるには、電解質成分自身やその前駆体等の電解液を含浸させる必要がある。しかしながら、上記のような平板上の電池素子が形状可変性の包装体に封入される場合は、この含浸操作が大きな問題となる。即ち、従来の金属等の剛性を有する包装体に電池素子を封入した場合は、電極材料やスペーサ等を包装体にセットした後に加圧状態で電解液を含浸させるのが可能であるのに対し、形状可変性を有する包装体を用いた場合、スペーサ等を包装体にセットする前に外部から圧力を加えることなく電解液を含浸させる必要がある。この点において、電解液を含浸させにくいという問題がある。さらに、平板状の電池素子の場合、含浸操作も平板状のスペーサに対して行なう必要があるが、平板状のスペーサに対しては特に電解液を含浸させるのが容易ではない。電解液の含浸が困難な場合、含浸に長時間を要する点で生産効率を悪化させるのみならず、内部に気泡が残存しやすいために内部抵抗の増加や充放電レートの低下等電池性能にも悪影響を及ぼす。特に、リチウム二次電池等の非水系の溶媒を使用する電池の場合、通常使用されるポリオレフィン系のスペーサに対してぬれ性が低く、含浸が困難であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、生産性が高く、電池性能の良好なリチウム二次電池を提供することにある。本発明者は、上記目的は、含浸すべき電解液と特定のぬれ性を有するスペーサを用いることによって達成されることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、正極と負極とスペーサを含有する電解質層とが平板上に積層してなるリチウム二次電池において、該スペーサとして、スペーサに含浸させる電解液に対する接触角が50度以下である多孔質膜を使用することを特徴とするリチウム二次電池に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明では、正極と負極との間に形成される電解質層のスペーサとして、含浸させる電解液に対する接触角が50度以下、好ましくは45度以下の多孔質膜を使用する。接触角が大きすぎると含浸が困難となり、生産性や電池性能を悪化させる。ただし、あまりに小さいのも現実的でないので通常は1度以上である。多孔質膜の材質としては、スペーサとして従来使用されてきた各種の材料を使用することができ、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン系材料や、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルスルホン等を用いることができるが、好ましくはポリオレフィン系材料である。多孔質膜の厚さは、通常1-50 $\mu$ m程度である。薄くなると、正極と負極の絶縁性が低下する傾向にある。厚いと電池内においてセパレーターの占める割合が増加して電池全体としての容量が低下

する。また内部抵抗が増大して、容量が低下し、レート特性が悪化する傾向にある。また多孔質膜の形態としては、所謂多孔性フィルムであってもよいし、不織布であってもよい。スペーサの空隙率は、通常35-85%、好ましくは45-85%である。空隙率が大きすぎるとスペーサの機械的強度が低下し、電池が短絡を起こしやすくなる。一方、空隙率が小さすぎると内部抵抗が大きくなり、充放電レートが低下する傾向にある。

【0008】通常の多孔質膜は電解液に対するぬれ性が低いので、通常ではその接触角を50度以下にするのは困難である。したがって、本発明では、多孔質膜に、プラズマ処理、コロナ放電処理、フッ素ガス処理等の表面改質処理を施して膜表面に酸素を導入するのが好ましい。また、ポリアミド樹脂やイオン交換樹脂、セルロースのような極性基を多く含有し表面エネルギーの高い高分子材料を膜表面に融着又は添着する方法も好ましい。無論上記の方法の2つ以上を組み合わせ使用することも可能である。

【0009】含浸させる電解液としては、リチウム二次電池として電解液として使用可能な液ならば特に制限はないが、本発明の好ましい態様においては、電解質層は電解質成分として、ポリマー中に電解液を保持してなる固体状(ゲル状)の電解質を有するので、電解液としてはこの固体状電解質の前駆体であるのが好ましい。このような前駆体としては、例えば、リチウム塩、非水系溶媒及びモノマー成分を含有する電解液が挙げられる。この電解液を使用した場合、後にモノマー成分を熱や光によって重合させてポリマーとし、そのネットワーク内にリチウム塩及び非水系溶媒を保持することとなる。また、固体状(ゲル状)電解質を使用する場合、スペーサに含浸させる電解液として、固体状電解質と同様の組成のものを加温状態として粘度を低下させたものを使用することもできる。この場合、含浸後、これを冷却することによって固体状の電解質となる。

【0010】スペーサに対する接触角を低下させるため、含浸させる電解液に界面活性剤を含有させるのも好ましい方法である。界面活性剤としては、フッ素系の界面活性剤を挙げることができ、その使用量は通常100-1000ppm程度である。本発明で使用するその他の電池素子の要素としては、従来知られている各種のリチウム二次電池の材料を使用することができる。以下、これらの材料について説明する。

【0011】正極は、通常リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質とバインダーとを含む活物質層を有する。活物質100重量部に対するバインダーの場合は好ましくは0.1-30重量部、さらに好ましくは1-15重量部である。バインダーの量が少なすぎると強固な活物質層が形成せれにくい。バインダーの量が多すぎると、エネルギー密度やサイクル特性に悪影響があるばかりでなく、活物質層に電解質成分を含有させる場合、活

物質層中の空隙量が低下するため電解質成分を含浸させにくくなる。

【0012】正極活物質としては、遷移金属酸化物、リチウムと遷移金属との複合酸化物、遷移金属硫化物等各種の無機化合物が挙げられる。ここで遷移金属としてはFe、Co、Ni、Mn等が用いられる。具体的には、 $MnO$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $TiO_2$ 等の遷移金属酸化物粉末、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、 $TiS_2$ 、 $FeS$ 、 $MoS_2$ などの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。これらの化合物はその特性を向上させるために部分的に元素置換したものであっても良い。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ジスルフィド系化合物、ポリスルフィド系化合物、N-フルオロピリジニウム塩等の有機化合物を用いることもできる。これらの無機化合物、有機化合物を混合して用いても良い。

【0013】これら正極の活物質の粒径は、通常1-30 $\mu m$ 、特に1-10 $\mu m$ とすることで、レート特性、サイクル特性等の電池特性がさらに向上する。正極活物質層に用いられるバインダーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレンなどのアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソブレンなどの不飽和系ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドンなどの環を有するポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドなどのアクリル誘導体系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニドなどのCN基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのハロゲン含有ポリマー、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど各種の樹脂が使用できる。また上記のポリマーなどの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。また、シリケートやガラスのような無機化合物を使用することもできる。ただし、本発明の目的を達成するためには、電解液に容易に溶解するような樹脂の使用は好ましくない。樹脂の重量平均分子量は、好ましくは10000-1000000、さらに好ましくは20000-300000である。低すぎると塗膜の強度が低下し好ましくない。高すぎると粘度が高くなり活物質層の形成が困難になる。

【0014】正極活物質層は必要に応じて導電材料、補強材など各種の機能を発現する添加剤、粉体、充填材などを含有していても良い。導電材料としては、上記活物

質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限は無いが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末や、各種の金属ファイバー、箔などが挙げられる。補強材としては各種の無機、有機の球状、繊維状フィラーなどが使用できる。

【0015】正極活物質層の厚さは通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上であり、通常は $500\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下である。正極の電極基材としては、一般的にアルミ箔や銅箔などの金属、合金等の箔を用いる。厚みは通常 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 30\mu\text{m}$ である。薄すぎると機械的強度が弱くなり、生産上問題になる。厚すぎると電池全体としての容量が低下する。

【0016】負極活物質層は、活物質が負極用の活物質である以外は基本的に正極活物質層の構成に準ずる。負極に用いられる負極活物質としてはグラファイトやコークス等の炭素系活物質が挙げられる。これらの炭素系活物質は金属やその塩、酸化物との混合体、被覆体の形であっても利用できる。またけい素、錫、亜鉛、マンガ、鉄、ニッケルなどの酸化物、あるいは硫酸塩さらには金属リチウムや $\text{Li-Al}$ 、 $\text{Li-Bi-Cd}$ 、 $\text{Li-Sn-Cd}$ などのリチウム合金、リチウム遷移金属窒化物、シリコンなども使用できる。これら負極の活物質の粒径は、通常 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、特に $15\sim 30\mu\text{m}$ とするのが、初期効率、レート特性、サイクル特性等の電池特性が向上するので好ましい。

【0017】次に電解質成分について説明する。本発明においては、電解質層の電解質成分として、ポリマー中にリチウム塩及び非水系溶媒を保持した固体状（ゲル状）の電解質を使用するのが好ましい。この場合、ゲル状電解質中のポリマーの比率は、通常 $0.1\sim 80$ 重量%、好ましくは $1\sim 50$ 重量%である。ポリマーの比率が低過ぎる場合は電解液の保持が困難となって液漏れが発生し、高過ぎる場合はイオン伝導度が低下して電池特性が低下する傾向にある。溶媒に対するポリマーの割合は、分子量に応じて適宜選択されるが、通常 $0.1\sim 50$ 重量%、好ましくは $1\sim 30$ 重量%とされる。ポリマーの割合が少な過ぎる場合は、ゲルの形成が困難となり電解液の保持性が低下して流動及び液漏れの問題が生じる傾向がある。ポリマーの割合が多過ぎる場合は、粘度が高くなり過ぎて取り扱いが困難となり、また、電解液の濃度低下によりイオン伝導度が低下してレート特性等の電池特性が低下する傾向にある。

【0018】リチウム塩としては、具体的には $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiHF}_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_2$ 等が挙げられる。これらのうちでは特に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ が好適である。これらリチウム塩の電解液（リチウム塩と溶媒との総量）における含有量は、一般的に $0.5\sim$

$2.5\text{mol/l}$ である。

【0019】非水系の溶媒としては、具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のグリム類、 $\gamma$ -ブチラクトン等のラクトン類、スルフォラン等の硫黄化合物、アセトニトリル等のニトリル類等の1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。これらのうちでは、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの非環状カーボネート類から選ばれた1種又は2種以上の混合溶液が好適である。また、これらの分子の水素原子の一部をハロゲンなどに置換したものも使用できる。

【0020】ポリマーとしては、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミドなどの重縮合によって生成させるもの、ポリウレタン、ポリウレアなどのように重付加によって生成されるもの、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル誘導体系ポリマーやポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどのポリビニル系などの付加重合で生成されるものなどがあるが、本発明においては、スパーサに含浸させてから重合させるのが好ましいことから、重合の制御が容易で重合時に副生成物が発生しない付加重合により生成される高分子を使用することが望ましい。

【0021】前記の様に、本発明では、スパーサに含浸させる電解液として、リチウム塩、非水系溶媒及びモノマー成分を含有する電解液が好ましい。従って、モノマー成分としては、分子内に1個以上の反応性不飽和基を有するモノマーを使用するのが好ましい。このようなモノマーの例としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、エトキシエチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシエチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アリルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2-エトキシエトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート

などのアクリル系のモノマーが使用でき、反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせで用いれば良い。

【0022】これらのモノマーを重合する方法としては、熱、紫外線、電子線などによる手法がある。熱による重合の場合反応を効果的に進行させるため、含浸させる電解液に熱に反応する重合開始剤をいれておくこともできる。利用できる熱重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ系化合物、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化化合物などが使用でき、反応性、極性、安全性などから好ましいものを単独、または組み合わせで用いれば良い。

【0023】電解質層の電解質はスペーサに含浸される。電解質層の厚さは、通常1 $\mu$ m以上、好ましくは5 $\mu$ m以上、また通常500 $\mu$ m以下、好ましくは200 $\mu$ m以下である。厚すぎると容量が低下する傾向にあり、薄すぎると絶縁性が低下する傾向にある。本発明のリチウム二次電池は、正極と負極と電解質層とが平板的に積層して包装体内に収納される。平板的に積層される場合、電極の面積上の制約はなく、特に大面積の場合本発明の効果が顕著である。

【0024】使用する包装体としては、形状可変性のあるものを使用する。形状可変性のある包装体とは柔軟性、屈曲性、可撓性等を有するケースを意味し、材質としては、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、ゴム、薄い金属板等が挙げられる。ケースの具体例としては、ビニール袋の様な高分子フィルムからなる袋、高分子フィルムからなる真空包装用袋もしくは真空パック、金属箔と高分子フィルムとのラミネート素材からなる真空包装用袋もしくは真空パック、プラスチックで形成された缶、プラスチックの板で挟んで周囲を溶着、接着、はめ込み等で固定したケース等が挙げられる。これらの中では、気密性、形状可変性の点で高分子フィルムからなる真空包装用袋もしくは真空パック、または金属箔と高分子フィルムとのラミネート素材からなる真空包装用袋もしくは真空パックが好ましい。これらのケースは、金属缶の様な重量、剛性がなく、柔軟性、屈曲性、可撓性等を有するため、電池を収納後曲げたりできる形状自由性があるとともに、軽量化が図れるという利点を持つ。むしろ電池の機器への装着等の利便を図るため、形状可変性のあるケースに電池を封入し好ましい形状に成形後、必要ならば複数のケースを剛性を持つ外装ケースに収納することも可能である。また、電池素子は、上記包装体中に減圧状態で封入されるのが、装置の小型化及び電池素子の接触の面から好ましい。この場合、大気圧との差分が電池素子を押し上げける力となる。

【0025】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下に示す実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

LiClO<sub>4</sub> をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの1:1混合溶媒に1mol/Lの濃度で溶解させた電解液を、シリンジで2mm $\phi$ 径の液滴として、ガラス板上に敷いた酸素プラズマ処理（エネルギー密度67W $\cdot$ min/m<sup>2</sup>、出力10W、圧力300mTorr、酸素量30cc/min、Ar量10cc/min）が施された超高分子量ポリエチレン多孔膜（膜厚12 $\mu$ m、空隙率72%、三菱化学製、商品名クリアセップ）に滴下したところ、1秒以内に電解液が裏面のガラス板に到達していることを目視観察した。また、この電解液を滴下後、20秒後に形成している液滴の接触角を測定したところ38degであった。

【0026】ポリエチレン多孔膜をこの電解液に常温・常圧下で30秒間浸漬させることで液を多孔膜に含浸させ、これを2cm $\phi$ のSUS304材質の電極の間に挟み、印加電圧10mVでインピーダンスを測定したところ、25℃で100kHzでの抵抗は0.42 $\Omega$ であり、イオン伝導度は0.14mS/cmであった。これらの結果を表-1に示す。

#### 【0027】実施例2

超高分子量ポリエチレン多孔膜をコロナ放電処理（エネルギー密度83W $\cdot$ min/m<sup>2</sup>、大気中処理）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表-1に示す。

#### 【0028】実施例3

ポリテトラフルオロエチレン製多孔膜（膜厚40 $\mu$ m、空隙率83%、東洋濾紙株式会社製、商品名H100A）を用いたこと以外は、実施例1と同じ電解液で同様の方法で評価を行った。結果を表-1に示す。

#### 【0029】実施例4

LiClO<sub>4</sub> をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの1:1混合溶媒に1mol/Lの濃度で溶解させ、その溶液にフッ素系界面活性剤メガファックF-142D（大日本インキ化学工業株式会社製）を1000ppmの量比で添加することで得た電解液と表面処理を施していない超高分子量ポリエチレン多孔膜を用いた以外は実施例1と同様の方法で評価を行った。結果を表-1に示す。

#### 【0030】比較例1

表面処理を施していない超高分子量ポリエチレン多孔膜（膜厚12 $\mu$ m、空隙率72%、三菱化学製、商品名クリアセップ）を用いたこと以外は実施例1と同じ電解液で同様の方法で評価を行った。結果を表-1に示す。ポリエチレン多孔膜を電解液中に30秒間浸漬した後も膜は全く含浸されず、そのままインピーダンスを測定したのが不導体であった。

## 【0031】比較例2

特に表面処理を施していない多孔性の超高分子量ポリエチレンフィルム（厚さ25 $\mu$ m、空隙率72%）を用いたこと以外は実施例1と同じ電解液で同様の方法で評価を行った。結果を表-1に示す。ポリエチレン多孔膜を

電解液中に30秒間浸漬した後も膜は全く含浸されず、そのままインピーダンスを測定したが不導体であった。

## 【0032】

## 【表1】

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
接触角(deg)	38	42	24	28	89	74
電解液の裏面透過 時間(sec)	1	5	1	15	透過せず	透過せず
抵抗 at 100kHz ( $\Omega$ )	0.42	0.26	0.42	0.49	測定不能	測定不能
イオン伝導度(mS/cm)	0.98	1.4	3.0	0.84	測定不能	測定不能

## 【0033】実施例5

実施例1で使用したのと同様の平板状の多孔質膜に、 $\text{LiClO}_4$  をプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの1:1混合溶媒に1mol/Lの濃度で溶解した液にさらにアクリル基を有するエチレンオキシド系化合物を溶解させた電解液を含浸させた。

【0034】このようにして得られた多孔質膜を、リチウム酸コバルトとポリフッ化ビニリデンとを主体とする平板状の正極とグラファイトとポリフッ化ビニリデンとを主体とする平板上の負極との間に挟み、その後加熱処理することによってエチレンオキシド系化合物を重合さ

せてゲル状電解質を有する平板状の電池素子を得た。この電池素子を、ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンの3層構造からなる可撓性のラミネートフィルムの間に挟みつけ、減圧下でラミネートフィルムの周辺部を熱融着して包装した。得られたリチウム二次電池の充放電レート特性を調べたところ、良好な結果を示した。

## 【0035】

【発明の効果】本発明によれば、充放電レート等の特性に優れたリチウム二次電池を生産性高く提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F073 AA02 BA07 BA08 BA16 BA32  
CA01 CA21 CA62 CA69 EA61  
EA77  
4F074 AA16 CA01 CB31 CC46 CC48  
CD11 DA02 DA24 DA49  
5H021 AA01 BB15 EE04 HH00 HH02  
HH06  
5H029 AJ02 AJ14 AK02 AK03 AK05  
AK16 AK19 AL01 AL02 AL06  
AL12 AM00 AM01 AM02 AM03  
AM07 BJ04 CJ16 CJ21 DJ04  
DJ13 EJ12 HJ00 HJ09 HJ15